

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201001

(43)Date of publication of application : 16.07.2002

(51)Int.Cl. C01B 3/06

H01M 8/06

(21)Application number : 2000-401798 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 28.12.2000 (72)Inventor : KOJIMA YOSHITSUGU

SUZUKI KENICHIRO

KAWAI YASUAKI

HAYASHI HIROAKI

MATSUMOTO SHINICHI

NAKANISHI HARUMICHI

(54) STABILIZATION METHOD FOR METAL COMPLEX HYDRIDE WATER SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method to stabilize a metal complex hydride water solution and to be able to prevent sufficiently hydrogen generation from the water solution under the state of noncontacting with a catalyst.

SOLUTION: The method is to stabilize the metal complex hydride water solution by adding an alkali. Concerning the characteristics of the method, the content of the metal complex hydride in the water solution is 30 wt.% or more and that of the alkali is 2.5 wt.% or more.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 13.09.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any

damages caused by the use of this translation. So the translation may not

reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution characterized by being the approach of making the water solution of complex metal hydride adding and stabilizing alkali, and making the content of the complex metal hydride in this water solution into 30 % of the weight or more, and making the content of alkali into 2.5 % of the weight or more.

[Claim 2] The stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution according to claim 1 characterized by setting the ratio (weight ratio) of the content of the water to the content of the complex metal hydride in said water solution to 0.5-2.22.

[Claim 3] The stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution according to claim 1 or 2 characterized by said alkali being a sodium hydroxide or a potassium hydroxide.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any

~~damages caused by the use of this translation~~
Things caused by the use of this translation computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of stabilizing the water solution of complex metal hydride.

[0002]

[Description of the Prior Art] In modern society, hydrogen is an important chemistry raw material used for synthetic chemistry industry, petroleum refining, etc. so much. On the other hand, in order to solve the energy problems and the environmental problem in the future, it is thought that the hydrogen use technique as clean energy occupies an important location, hydrogen is stored, and development of the fuel cell which works considering it as a fuel is furthered.

[0003] This fuel cell is a cell which operates by gas, and transforms into direct electrical energy the energy obtained from the reaction of hydrogen and oxygen in that case. Since such a fuel cell has very high effectiveness compared with the conventional combustion engine, the automobile which has a fuel cell is called ZEV (Zero Emission Vehicle).

[0004] The approach of compressing and on the other hand, storing in a bomb as preservation of hydrogen, the approach of cooling and making it into liquid hydrogen, the method of making it stick to activated carbon, and the method of

using a hydrogen storing metal alloy are proposed. The hydrogen storing metal alloy is considered to play main roles by migration media, such as a fuel cell powered vehicle, in these approaches. However, although it is an alloy, when degradation (the pulverization of an alloy and structural change) by the weight (the amount of occlusion per unit weight is small) of a reason and the repeat of occlusion emission and a rare metal are included also about a hydrogen storing metal alloy, the technical problem which should be conquered has much the resource reservation etc.

[0005] Then, it is the approach attracting attention in recent years makes the rock salt mold alkali hydride (sodium hydride) proposed from the power ball company hydrolyze, and it generates hydrogen. Since sodium hydride will react violently and will generate hydrogen if it contacts water, the coat of the sodium hydride is carried out by the resin coat, and hydrogen is generated by cutting this coat. However, the amount of hydrogen which can be generated from sodium hydride is a maximum of 8.8 % of the weight (per 1g of sodium hydride), and had the problem that energy density was not necessarily enough to consider as the fuel for a fuel cell powered vehicle. Moreover, the rock salt mold alkali hydride had become a problem also from the field of safety, in order to react violently, if

water is contacted.

[0006] Under such a background, the hydrogenation boron sodium which is water-soluble complex metal hydride as a new hydrogen generation source has attracted attention. hydrolysis reaction [of the following / sodium / hydrogenation boron]: -- NaBH_4 -- hydrogen occurs according to $4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$ grade.

And the amount of hydrogen which can be generated from hydrogenation boron sodium is a maximum of 21.3 % of the weight (per 1g of sodium borohydrides), and since a hydrogen yield becomes more than twice compared with the approach using the above-mentioned sodium hydride, the energy density required of a fuel cell powered vehicle will be satisfied. It is known that hydrolysis of such hydrogenation boron sodium will be promoted under existence of a catalyst. "An ultrasafe hydrogen generator:aqueous and alkaline To borohydride solutions and Ru catalyst", S.C.Amendola et al., Journal of Power Sources, vol.85, and p.186-189 (2000) The method of contacting a ruthenium system catalyst in NaBH_4 and the hydrogenation boron sodium water solution which contains NaOH 10% 20%, and generating hydrogen is indicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the generating approach

of the hydrogen using the water solution of such conventional complex metal hydride, a small amount of hydrogen occurred also in the condition of not contacting this water solution for a catalyst, and there was a problem in the point that control of hydrogen generating by the existence of contact for a catalyst is difficult.

[0008] This invention is made in view of the technical problem which the above-mentioned conventional technique has, makes the water solution of complex metal hydride stabilize, and aims at offering the approach of fully preventing generating of the hydrogen from the water solution in the condition (henceforth [with a case] a "catalyst non-contact condition") of not being in contact with a catalyst.

[0009]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained, this invention persons make the content of the complex metal hydride in the water solution of complex metal hydride 30 % of the weight or more, and came to complete a header and this invention for it becoming possible to fully stabilize a complex-metal-hydride water solution by adding alkali so that it may become

2.5% of the weight or more of a content further there.

[0010] That is, the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention is an approach of making the water solution of complex metal hydride adding and stabilizing alkali, and is an approach characterized by making the content of the complex metal hydride in this water solution into 30 % of the weight or more, and making the content of alkali into 2.5 % of the weight or more.

[0011] In the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention, the water solution of complex metal hydride is stabilized and generating of the hydrogen from the water solution is fully prevented in the condition of not being in contact with a catalyst. Thus, although the reason the water solution of complex metal hydride is stabilized is not certain The amount of protons (H^+) in the water solution decreases by adding alkali in the water solution of complex metal hydride. furthermore, from the content of water decreasing relatively by making high concentration of the complex metal hydride in a water solution, and adding alkali The underwater amount of protons which reacts with H^- in complex metal hydride in said hydrolysis reaction, and can serve as hydrogen decreased, and this invention persons think that generating

of the hydrogen in a catalyst non-contact condition is fully controlled.

[0012] Moreover, in the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention, it is desirable to set the ratio (content of the content/complex metal hydride of water) (weight ratio) of the content of the water to the content of the complex metal hydride in said water solution to 0.5-2.22. In case this ratio contacts this water solution for a catalyst and generates hydrogen under at the above-mentioned minimum, there is little water contributed to hydrolysis, and it is in the inclination for sufficient hydrogen yield not to be attained. On the other hand, when this ratio exceeds the above-mentioned upper limit, it is in the inclination for generating of the hydrogen in the condition of not contacting this water solution for a catalyst not to fully be prevented.

[0013] Furthermore, in the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention, it is desirable that said alkali is a sodium hydroxide or a potassium hydroxide. If such a strong base is used, the amount of H⁻ in a complex-metal-hydride water solution decreases more efficiently, and the inclination controlled more certainly has generating of the hydrogen in a catalyst non-contact condition.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable operation gestalt of the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention is explained to a detail.

[0015] In the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention, the content of the complex metal hydride in the water solution of complex metal hydride is made into 30 % of the weight or more, and alkali is added so that it may become 2.5% of the weight or more of a content further there. The water solution of complex metal hydride is fully stabilized by it, and generating of the hydrogen from the water solution is fully prevented in the condition of not being in contact with a catalyst.

[0016] As such complex metal hydride, the content of hydrogen is high, and since hydrogen is efficiently generated when a catalyst is made to contact, NaBH_4 , NaAlH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4 , KBH_4 , KAlH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, calcium $(\text{BH}_4)_2$, Ba $(\text{BH}_4)_2$, Sr $(\text{BH}_4)_2$, and Fe $(\text{BH}_4)_2$ are desirable. This complex metal hydride may be used by the single class, and may be used combining two or more kinds. In addition, NaBH_4 has comparatively low reactivity with the water of itself at low cost, and since the geometric capacity of hydrogen generating is as high as 21.3wt(s)%, as complex metal hydride, NaBH_4 is more desirable [NaBH].

[0017] Moreover, as alkali concerning this invention, strong bases, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, meta-way acid sodium, ammonium hydroxide, and a barium hydroxide, are used suitably, and a sodium hydroxide and a potassium hydroxide are more desirable especially. If such alkali is used, the amount of H₂ in a complex-metal-hydride water solution decreases more efficiently, and the inclination controlled more certainly has generating of the hydrogen in a catalyst non-contact condition. In addition, such alkali may be used only by the single class and may be used combining two or more kinds.

[0018] And in the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention, it is more desirable for it to be necessary to make the content of the complex metal hydride in the water solution of complex metal hydride into 30 % of the weight or more, and to consider as 30 - 50 % of the weight. If generating of the hydrogen in the condition of not contacting the water solution for a catalyst is not fully prevented but exceeds another side and 50 % of the weight, even if the content of complex metal hydride adds alkali at less than 30 % of the weight, in case it will contact the water solution for a catalyst and hydrogen will be generated, there is little water contributed to hydrolysis,

and it is in the inclination for sufficient hydrogen yield not to be attained. In addition, when the solubility to the water of the complex metal hydride to be used is lower than the above-mentioned upper limit, as for the content of complex metal hydride, it is desirable that it is lower than the solubility.

[0019] Moreover, in this invention, it is more desirable for it to be necessary to make the content of the alkali in the water solution of complex metal hydride into 2.5 % of the weight or more, and to consider as 2.5 - 35 % of the weight. If generating of the hydrogen in the condition that the content of alkali is not contacting the water solution for a catalyst at less than 2.5 % of the weight is not fully prevented but exceeds another side and 35 % of the weight, in case it will contact the water solution for a catalyst and hydrogen will be generated, there is little water contributed to hydrolysis, and it is in the inclination for sufficient hydrogen yield not to be attained. In addition, when the solubility to the water of the alkali to be used is lower than the above-mentioned upper limit, as for the content of alkali, it is desirable that it is lower than the solubility.

[0020] Furthermore, in this invention, it is more desirable to make the content of the water in the water solution of complex metal hydride into 35 - 67 % of the weight. If the content of water exceeds 67 % of the weight, generating of the

hydrogen in the condition of not contacting the water solution for a catalyst will not fully be prevented, but at another side and less than 35 % of the weight, in case the water solution is contacted for a catalyst and hydrogen is generated, there is little water contributed to hydrolysis, and it is in the inclination for sufficient hydrogen yield not to be attained.

[0021] Moreover, in this invention, it is desirable to set the ratio (content of the content/complex metal hydride of water) (weight ratio) of the content of the water to the content of the complex metal hydride in a complex-metal-hydride water solution to 0.5-2.22. In case this ratio contacts this water solution for a catalyst less than by 0.5 and generates hydrogen, there is little water contributed to hydrolysis, and it is in the inclination for sufficient hydrogen yield not to be attained, and is in the inclination for generating of the hydrogen in the condition of not contacting another side and the water solution which exceeds 2.22 or is cut for a catalyst not to fully be prevented.

[0022] In the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention, although generating of the hydrogen from the water solution is fully prevented in the condition that the water solution is stabilized and it is not in contact with a catalyst by adding the alkali of the amount used as the

above-mentioned content in the water solution containing the complex metal hydride of the amount used as the above-mentioned content, as for the temperature of the water solution in that case, it is desirable that it is 50 degrees C or less. If the temperature of a water solution is 50 degrees C or less, it is in the inclination for generating of the hydrogen from the water solution to be prevented more certainly. Moreover, in case a complex-metal-hydride water solution is maintained to stability, components other than the above-mentioned complex-metal-hydride water solution and alkali may contain, and as such a component, inactive gas (nitrogen, CO₂, Ar, etc.) is mentioned to a reaction.

[0023] In addition, according to the stabilization approach of above-mentioned this invention, become possible to maintain a complex-metal-hydride water solution covering [for 100 hours] the condition of having fully prevented generating of stability, i.e., hydrogen, to super-flume *****, but By not being restricted, for example, contacting the above-mentioned complex-metal-hydride water solution for a catalyst, complex metal hydride is hydrolyzed and especially the method of generating hydrogen from the complex-metal-hydride water solution can generate the hydrogen of an amount enough.

[0024] As a metal halogenide which the hydrogen generating catalyst which

consists of the hydrogen generating catalyst and (ii) noble metals which consist of a (i) metal halogenide, a metallic oxide, or a carbonaceous ingredient as such a catalyst is preferably used, and requires it for the catalyst of (i), metal chlorides, such as a cobalt chloride, a nickel chloride, and ruthenium chloride, are more desirable.

[0025] As a metallic oxide concerning the catalyst of (ii), moreover, a ***** element (Pt, Pd, Rh, Ru, Au, etc.), a base-metal element (Y, La, Ce, and Pr --) Nd, Eu, Gd, Tb, and Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, calcium, Mg, aluminum, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Cs, Ba, Ta, W, etc., The independent oxide or multiple oxide of metalloid elements (Si, germanium, As, Sb, etc.) is mentioned. Titanium oxide, nickel oxide, cerium oxide, a zeolite, an alumina, a zirconia, silicon oxide, ferrous oxide, manganese oxide, cobalt oxide, a zinc oxide, and copper oxide are desirable especially. Furthermore, it is more desirable that it is the compound metallic oxide which contains a lithium as such a metallic oxide, and especially lithium content compound metallic oxides, such as a cobalt acid lithium (LiCoO_2), a nickel acid lithium (LiNiO_2), a manganic acid lithium (LiMnO_2 , LiMn_2O_4), a vanadium acid lithium (LiVO_2 , LiV_2O_4), and a chromic-acid lithium (LiCrO_2), are desirable. Moreover, as a carbonaceous

ingredient concerning the catalyst of (ii), activated carbon, a graphite, an activity char, corks, hard carbon (difficulty graphitized carbon), and soft carbon (easily graphitized carbon) are desirable. Furthermore, as noble metals concerning the catalyst of (ii), Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, and Ag are mentioned, and platinum group metals (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os) are desirable especially. By making such noble metals coexist with said metallic oxide or a carbonaceous ingredient, and using it as a catalyst, hydrolysis of complex metal hydride advances more efficiently according to the synergistic effect with the catalysis of the catalysis of noble metals, said metallic oxide, or a carbonaceous ingredient, and it is in the inclination whose hydrogen yield improves more.

[0026] In addition, although that with which both also mixed the thing which made the support support noble metals by making a metallic oxide or a carbonaceous ingredient into support is sufficient as the gestalt of coexistence with the aforementioned noble metals, a metallic oxide, or a carbonaceous ingredient, since former one is in the inclination for catalytic activity to become higher, it is desirable, and is desirable. [of especially the thing that made the support which consists of a lithium content compound metallic oxide especially support noble metals] Moreover, since noble metals have the above-mentioned

support in the inclination as for which catalytic activity becomes it higher that it is a particle with a mean particle diameter of 100nm or less by the particle with a mean particle diameter of 1000 micrometers or less, it is desirable. Furthermore, as for the content of the noble metals in the above-mentioned catalyst, it is desirable that it is 0.01 - 20 % of the weight on the basis of the total weight of a catalyst, and it is more desirable that it is 0.5 - 5 % of the weight. The content of noble metals is in the inclination for a catalysis with noble metals not to fully be obtained, at less than 0.01 % of the weight. In addition, especially a limit does not have the configuration of the above-mentioned catalyst, and it can choose configurations, such as the shape of powder, a pellet type, and a monolith, tabular, and fibrous, according to a service condition.

[0027] Moreover, especially the method of making noble metals live together into the above-mentioned metallic oxide or a carbonaceous ingredient is not restricted. for example, noble metals and/or a noble-metals precursor (the halogenide of noble metals, and a nitrate --) Although it is possible to make the support which consists of the above-mentioned metallic oxide or a carbonaceous ingredient using a carbonate, acetylacetonato, a tetra-ammine salt, an alkoxide, etc. by techniques, such as the so-called sinking-in method, a

precipitation method, the kneading method, and an ion-exchange method, support noble metals, and to acquire a catalyst It is desirable to acquire a catalyst by the supercritical method using the supercritical fluid of a publication in the international public presentation number WO 99/No. 10167 official report. a detailed grain size of [by using supercritical fluid, such as a carbon dioxide,] 10nm or less (especially preferably 1nm or less) in noble metals -- and since distributed support is carried out as a noble-metals simple substance at support, it is in the inclination a hydrogen generating rate and whose hydrogen yield whose catalytic activity improves more and improve more notably by it. Furthermore, after making support support noble metals and/or a noble-metals precursor as mentioned above, it is desirable to perform reduction processing in baking processing in nitrogen or air and/or hydrogen, a carbon monoxide, or a hydrocarbons (methane, acetaldehyde, etc.) content ambient atmosphere if needed. Although especially the conditions of such baking processing and reduction processing are not restricted, the conditions of heating, for example at the temperature of 350-1000 degrees C for 1 to 10 hours are adopted.

[0028] In the system of reaction which generates hydrogen from a complex-metal-hydride water solution, the above-mentioned

complex-metal-hydride water solution and components other than a catalyst may contain, and inactive gas (nitrogen, CO₂, Ar, etc.) is mentioned to a reaction as such a component at it. Moreover, it is desirable to make inorganic acids, such as organic acids, such as an acetic acid, oxalic acid, carbonic acid, and a lactic acid, and a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, a sulfurous acid, a hydrogen sulfide, phosphoric acid, contain, in case hydrogen is generated, and to add a lot of acids than the alkali in a water solution in that case. It is better to eliminate if possible, since it is in the inclination for the hydrogen generated on the other hand when oxygen existed to become easy to burn.

[0029] Although especially the reaction condition at the time of generating hydrogen from a complex-metal-hydride water solution is not restricted, 0-200 degrees C of temperature are desirable, and it is more desirable. [of 10-80 degrees C] When reaction temperature is lower than 0 degree C, it is in the inclination for water to be frozen and for a hydrogen generating rate to fall, and when higher than another side and 200 degrees C, even if it is under a pressurization condition, it is in the inclination for the generating rate of hydrogen to fall that water tends to become a steam.

[0030]

[Example] Hereafter, although this invention is more concretely explained based on an example and the example of a comparison, this invention is not limited to the following examples.

[0031] After putting in an Erlenmeyer flask with a capacity of 100ml 5ml of complex-metal-hydride water solutions of the presentation shown in one to examples 1-7 and example of comparison 5 table 1, the hydrogen yield in the meantime was calculated from water surface change of scalpel view let [in / time amount maintenance is carried out and / the gas analyser made from the Shibata science (bar code: 6071-4)] to which it is similarly shown in Table 1 at the temperature shown in Table 1. The hydrogen yield obtained by measurement is shown in Table 1.

[0032]

[Table 1]

[0033] Even if it was under the temperature condition of 50 degrees C, according to the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention which makes the content of complex metal hydride 30 % of the weight or more, and makes the content of alkali 2.5 % of the weight or more, it was checked that generating of hydrogen is certainly prevented over 100 hours so that clearly from the result shown in Table 1.

[0034]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention, it

enables the water solution of complex metal hydride to fully prevent generating of the hydrogen from the water solution in the condition of not being in contact with a catalyst. Therefore, the stabilization approach of the complex-metal-hydride water solution of this invention is very useful when controlling hydrogen generating by the existence of contact for a catalyst, in case complex metal hydride is used as a hydrogen source of supply of a fuel cell.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-201001
(P2002-201001A)

(43) 公開日 平成14年 7 月16日 (2002. 7. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 1 B 3/06		C 0 1 B 3/06	5 H 0 2 7
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-401798 (P2000-401798)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 小島 由継

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の 1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 鈴木 賢一郎

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の 1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 錯金属水素化物水溶液の安定化方法

(57) 【要約】

【課題】 錯金属水素化物の水溶液を安定化せしめ、触媒と接触していない状態においてはその水溶液からの水素の発生を十分に防止することが可能な方法を提供すること。

【解決手段】 錯金属水素化物の水溶液にアルカリを添加して安定化させる方法であって、該水溶液中の錯金属水素化物の含有量を 3 0 重量%以上とし、かつ、アルカリの含有量を 2 . 5 重量%以上とすることを特徴とする錯金属水素化物水溶液の安定化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 錯金属水素化物の水溶液にアルカリを添加して安定化させる方法であって、該水溶液中の錯金属水素化物の含有量を 30 重量%以上とし、かつ、アルカリの含有量を 2.5 重量%以上とすることを特徴とする錯金属水素化物水溶液の安定化方法。

【請求項 2】 前記水溶液中の錯金属水素化物の含有量に対する水の含有量の比率（重量比）を 0.5～2.2 とすることを特徴とする請求項 1 に記載の錯金属水素化物水溶液の安定化方法。

【請求項 3】 前記アルカリが水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の錯金属水素化物水溶液の安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は錯金属水素化物の水溶液を安定化させる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現代社会において、水素は合成化学工業や石油精製などに多量に利用されている重要な化学原料である。一方、将来におけるエネルギー問題と環境問題を解決するために、クリーンなエネルギーとしての水素利用技術は重要な位置を占めると考えられ、水素を貯蔵し、それを燃料として稼働する燃料電池の開発が進められている。

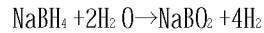
【0003】かかる燃料電池はガスで作動する電池であり、その際、水素と酸素との反応から得られるエネルギーを直接電気エネルギーに変換する。このような燃料電池は従来の燃焼エンジンに比べてきわめて高い効率を有するため、燃料電池を有する自動車は ZEV (Zero Emission Vehicle) と称されている。

【0004】一方、水素の貯蔵法としては、圧縮してボンベに貯蔵する方法、冷却して液体水素とする方法、活性炭に吸着させる方法、水素吸蔵合金を利用する方法が提案されている。これらの方法の中で燃料電池自動車などの移動媒体には水素吸蔵合金が主要な役割を果たすと考えられている。しかし、水素吸蔵合金に関しても、合金であるが故の重さ（単位重量当たりの吸蔵量が小さいこと）、吸蔵放出の繰り返しによる劣化（合金の微粉化や構造変化）、希少金属を含む場合にはその資源確保等、克服すべき課題は多い。

【0005】そこで近年注目を集めているのが、パワーボール社から提案されている岩塩型アルカリ水素化物（水素化ナトリウム）を加水分解させて水素を発生させる方法である。水素化ナトリウムは水と接触すると激しく反応して水素を発生するため、水素化ナトリウムを樹脂皮膜でコートしておき、この皮膜を切断することによって水素を発生させている。しかしながら、水素化ナトリウムから発生できる水素量は最大 8.8 重量%（水素化ナトリウム 1g あたり）であり、燃料電池自動車の燃料と

するにはエネルギー密度が必ずしも十分ではないという問題を有していた。また、岩塩型アルカリ水素化物は水と接触すると激しく反応するために、安全性の面からも問題となっていた。

【0006】このような背景の下で、新たな水素発生源として、水溶性の錯金属水素化物である水素化ほう素ナトリウムが注目されてきた。水素化ほう素ナトリウムからは以下の加水分解反応：



等にしたがって水素が発生する。そして、水素化ほう素ナトリウムから発生できる水素量は最大 21.3 重量%（水素化ほう素ナトリウム 1g あたり）であり、上記水素化ナトリウムを用いた方法に比べて水素発生量が 2 倍以上となるため、燃料電池自動車に要求されるエネルギー密度を満足することとなる。このような水素化ほう素ナトリウムの加水分解は触媒の存在下で促進されることが知られており、“An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst”, S.C. Amendola et al., Journal of Power Sources, vol. 1.85, p.186-189 (2000) には、20% NaBH₄ 及び 10% NaOH を含有する水素化ほう素ナトリウム水溶液にルテニウム系触媒を接触させて水素を発生させる方法が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の錯金属水素化物の水溶液を用いる水素の発生方法においては、かかる水溶液を触媒に接触させていない状態においても少量の水素が発生してしまい、触媒との接触の有無による水素発生のコントロールが困難であるという点において問題があった。

【0008】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、錯金属水素化物の水溶液を安定化せしめ、触媒と接触していない状態（以下、場合により「触媒非接触状態」という）においてはその水溶液からの水素の発生を十分に防止することが可能な方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、錯金属水素化物の水溶液中の錯金属水素化物の含有量を 30 重量%以上とし、更にそこに 2.5 重量%以上の含有量となるようにアルカリを添加することによって錯金属水素化物水溶液を十分に安定化させることが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法は、錯金属水素化物の水溶液にアルカリを添加して安定化させる方法であって、該水溶液中の錯金属水素化物の含有量を 30 重量%以上とし、かつ、アルカリの含有量を 2.5 重量%以上とすることを特徴とする方法である。

【0011】本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法においては、錯金属水素化物の水溶液が安定化され、触媒と接触していない状態においてはその水溶液からの水素の発生が十分に防止される。このように錯金属水素化物の水溶液が安定化される理由は定かではないが、錯金属水素化物の水溶液中にアルカリが添加されることによってその水溶液中のプロトン (H^+) 量が減少し、更に水溶液中の錯金属水素化物の濃度を高くしかつアルカリを添加することによって相対的に水の含有量も減少することから、前記加水分解反応において錯金属水素化物中の H^- と反応して水素となり得る水中のプロトン量が減少して触媒非接触状態における水素の発生が十分に抑制されると本発明者らは考えている。

【0012】また、本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法においては、前記水溶液中の錯金属水素化物の含有量に対する水の含有量の比率（水の含有量／錯金属水素化物の含有量）（重量比）を 0.5～2.22 とすることが好ましい。この比率が上記下限未満では、かかる水溶液を触媒に接触させて水素を発生させる際に加水分解に寄与する水が少なく、十分な水素発生量が達成されない傾向にある。他方、この比率が上記上限を超えると、かかる水溶液を触媒に接触させていない状態における水素の発生が十分に防止されない傾向にある。

【0013】更に、本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法においては、前記アルカリが水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであることが好ましい。このような強アルカリを使用すれば、錯金属水素化物水溶液中の H^- の量がより効率良く減少し、触媒非接触状態における水素の発生がより確実に抑制される傾向にある。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0015】本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法においては、錯金属水素化物の水溶液中の錯金属水素化物の含有量を 30 重量%以上とし、更にそこに 2.5 重量%以上の含有量となるようにアルカリが添加される。それによって錯金属水素化物の水溶液が十分に安定化され、触媒と接触していない状態においてはその水溶液からの水素の発生が十分に防止される。

【0016】このような錯金属水素化物としては、水素の含有率が高く、触媒と接触させた際に水素が効率良く生成されることから $NaBH_4$ 、 $NaAlH_4$ 、 $LiBH_4$ 、 $LiAlH_4$ 、 KBH_4 、 $KAlH_4$ 、 $Mg(BH_4)_2$ 、 $Ca(BH_4)_2$ 、 $Ba(BH_4)_2$ 、 $Sr(BH_4)_2$ 及び $Fe(BH_4)_2$ が好ましい。かかる錯金属水素化物は単一種類で用いられてもよく、複数種類を組合せて用いてもよい。なお、 $NaBH_4$ は低コストでそれ自身の水との反応性が比較的低く、水素発生の理論容量が 21.3wt% と高いことから、錯金属水素化物としては $NaBH_4$ がより好ましい。

【0017】また、本発明にかかるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、メタほう酸ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化バリウム等の強アルカリが好適に使用され、中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウムがより好ましい。このようなアルカリを使用すれば、錯金属水素化物水溶液中の H^- の量がより効率良く減少し、触媒非接触状態における水素の発生がより確実に抑制される傾向にある。なお、このようなアルカリは、単一種類のみで用いてもよく、複数種類を組合せて用いてもよい。

【0018】そして、本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法においては、錯金属水素化物の水溶液中の錯金属水素化物の含有量を 30 重量%以上とする必要があり、30～50 重量%とすることがより好ましい。錯金属水素化物の含有量が 30 重量%未満ではアルカリを添加してもその水溶液を触媒に接触させていない状態における水素の発生が十分に防止されず、他方、50 重量%を超えるとその水溶液を触媒に接触させて水素を発生させる際に加水分解に寄与する水が少なく、十分な水素発生量が達成されない傾向にある。なお、使用する錯金属水素化物の水に対する溶解度が上記上限より低い場合は、錯金属水素化物の含有量はその溶解度より低いことが好ましい。

【0019】また、本発明においては、錯金属水素化物の水溶液中のアルカリの含有量を 2.5 重量%以上とする必要があり、2.5～35 重量%とすることがより好ましい。アルカリの含有量が 2.5 重量%未満ではその水溶液を触媒に接触させていない状態における水素の発生が十分に防止されず、他方、35 重量%を超えるとその水溶液を触媒に接触させて水素を発生させる際に加水分解に寄与する水が少なく、十分な水素発生量が達成されない傾向にある。なお、使用するアルカリの水に対する溶解度が上記上限より低い場合は、アルカリの含有量はその溶解度より低いことが好ましい。

【0020】更に、本発明においては、錯金属水素化物の水溶液中の水の含有量を 35～67 重量%とすることがより好ましい。水の含有量が 67 重量%を超えるとその水溶液を触媒に接触させていない状態における水素の発生が十分に防止されず、他方、35 重量%未満ではその水溶液を触媒に接触させて水素を発生させる際に加水分解に寄与する水が少なく、十分な水素発生量が達成されない傾向にある。

【0021】また、本発明においては、錯金属水素化物水溶液中の錯金属水素化物の含有量に対する水の含有量の比率（水の含有量／錯金属水素化物の含有量）（重量比）を 0.5～2.22 とすることが好ましい。この比率が 0.5 未満ではかかる水溶液を触媒に接触させて水素を発生させる際に加水分解に寄与する水が少なく、十分な水素発生量が達成されない傾向にあり、他方、2.

10

20

30

40

50

22を超えるとかかる水溶液を触媒に接触させていない状態における水素の発生が十分に防止されない傾向にある。

【0022】本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法においては、上記含有量となる量の錯金属水素化物を含有する水溶液に上記含有量となる量のアルカリを添加することによってその水溶液は安定化され、触媒と接触していない状態においてはその水溶液からの水素の発生が十分に防止されるが、その際の水溶液の温度は50℃以下であることが好ましい。水溶液の温度が50℃以下であれば、その水溶液からの水素の発生がより確実に防止される傾向にある。また、錯金属水素化物水溶液を安定に維持する際には上記の錯金属水素化物水溶液とアルカリ以外の成分が含有されていてもよく、このような成分としては反応に不活性なガス（窒素、CO₂、Ar等）が挙げられる。

【0023】なお、上記本発明の安定化方法によれば錯金属水素化物水溶液を安定に、すなわち水素の発生を十分に防止した状態に100時間超という長期間にわたって維持することが可能となるが、その錯金属水素化物水溶液から水素を発生させる方法は特に制限されず、例えば上記錯金属水素化物水溶液を触媒に接触させることによって錯金属水素化物が加水分解され、十分量の水素を発生させることができる。

【0024】このような触媒としては、(i) 金属ハロゲン化物からなる水素発生触媒や(ii) 貴金属と金属酸化物又は炭素質材料とからなる水素発生触媒が好ましく使用され、(i) の触媒にかかる金属ハロゲン化物としては塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化ルテニウム等の金属塩化物がより好ましい。

【0025】また、(ii) の触媒にかかる金属酸化物としては貴金属元素(Pt, Pd, Rh, Ru, Au等)、卑金属元素(Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Mg, Al, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Cs, Ba, Ta, W等)、メタロイド元素(Si, Ge, As, Sb等)の単独酸化物又は複合酸化物が挙げられ、中でも酸化チタン、酸化ニッケル、酸化セリウム、ゼオライト、アルミナ、ジルコニア、酸化ケイ素、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化銅が好ましい。更に、このような金属酸化物としてはリチウムを含有する複合金属酸化物であることがより好ましく、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)、マンガン酸リチウム(LiMnO₂、LiMn₂O₄)、バナジン酸リチウム(LiV₂O₄、LiV₂O₅)、クロム酸リチウム(LiCrO₂)等のリチウム含有複合金属酸化物が特に好ましい。また、(ii) の触媒にかかる炭素質材料としては、活性炭、黒鉛、活性チャー、コークス、ハードカーボン(難黒鉛化炭素)、ソフトカーボン(易黒鉛化炭素)が好ましい。更に、

(ii) の触媒にかかる貴金属としてはPt, Pd, Rh, Ru, Ir, O

s, Au, Agが挙げられ、中でも白金族元素(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os)が好ましい。このような貴金属を前記金属酸化物又は炭素質材料と共存させて触媒として使用することにより、貴金属の触媒作用と前記金属酸化物又は炭素質材料の触媒作用との相乗効果によって錯金属水素化物の加水分解がより効率良く進行し、水素発生量がより向上する傾向にある。

【0026】なお、前記の貴金属と金属酸化物又は炭素質材料との共存の形態は、金属酸化物又は炭素質材料を担体としてその担体に貴金属を担持せしめたものでも、両者が混合したもの等でもよいが、前者の方が触媒活性がより高くなる傾向にあるため好ましく、中でもリチウム含有複合金属酸化物からなる担体に貴金属を担持せしめたものが特に好ましい。また、上記の担体が平均粒径1000μm以下の粒子で貴金属が平均粒径100nm以下の微粒子であると、触媒活性がより高くなる傾向にあるため好ましい。更に、上記触媒中の貴金属の含有率は、触媒の全重量を基準にして0.01~20重量%であることが好ましく、0.5~5重量%であることがより好ましい。貴金属の含有率が0.01重量%未満では貴金属による触媒作用が十分に得られない傾向にある。なお、上記触媒の形状は特に制限はなく、粉末状、ペレット状、モノリス状、板状、繊維状等の形状を使用条件に応じて選択することができる。

【0027】また、上記金属酸化物又は炭素質材料に貴金属を共存せしめる方法は特に制限されず、例えば、貴金属及び／又は貴金属前駆体(貴金属のハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、アセチルアセトナート、テトラアンミン塩、アルコキシド等)を用いていわゆる含浸法、沈澱法、混練法、イオン交換法等の技法によって上記金属酸化物又は炭素質材料からなる担体に貴金属を担持せしめて触媒を得ることが可能であるが、国際公開番号WO99/10167号公報に記載の超臨界流体を用いた超臨界法によって触媒を得ることが好ましい。二酸化炭素等の超臨界流体を用いることによって貴金属が10nm以下(特に好ましくは1nm以下)という微細な粒子サイズでかつ貴金属単体として担体に分散担持されるため、触媒活性がより向上し、それによって水素発生速度及び水素発生量がより顕著に向上する傾向にある。更に、上記のようにして貴金属及び／又は貴金属前駆体を担体に担持せしめた後、必要に応じて窒素もしくは空気中での焼成処理、及び／又は、水素もしくは一酸化炭素もしくは炭化水素(メタン、アセトアルデヒド等)含有雰囲気中での還元処理を施すことが好ましい。このような焼成処理、還元処理の条件は特に制限されないが、例えば350~1000℃の温度で1~10時間加熱するといった条件が採用される。

【0028】錯金属水素化物水溶液から水素を発生させる反応系には、上記の錯金属水素化物水溶液と触媒以外の成分が含有されていてもよく、このような成分として

は反応に不活性なガス（窒素、CO₂、Ar等）が挙げられる。また、水素を発生させる際には酢酸、しゅう酸、炭酸、乳酸等の有機酸や、塩酸、硫酸、硝酸、亜硫酸、硫化水素、燐酸等の無機酸を含有させてもよく、その場合は水溶液中のアルカリより多量の酸を添加することが好ましい。一方、酸素が存在すると発生した水素が燃焼し易くなる傾向にあるのでなるべく排除したほうがよい。

【0029】 錯金属水素化物水溶液から水素を発生させる際の反応条件は特に制限されないが、温度は0～200℃が好ましく、10～80℃がより好ましい。反応温度が0℃より低いと水が凍結して水素発生速度が低下する傾向にあり、他方、200℃より高いと加圧条件下であっても水が水蒸気になり易く水素の発生速度が低下する傾向にある。

※

実施例・比較例	錯金属水素化物水溶液の組成				水素発生量 [ml](温度,時間)
	NaBH ₄ [重量%]	NaOH [重量%]	H ₂ O [重量%]	H ₂ O/NaBH ₄ [重量比]	
比較例1	20	8	72	3.6	11 (50℃,4時間後)
実施例1	30	7	63	2.1	0 (50℃,100時間後)
実施例2	40	6	54	1.35	0 (50℃,100時間後)
実施例3	50	5	45	0.9	0 (50℃,100時間後)
比較例2	30	0	70	2.33	97 (22℃,3分後)
比較例3	30	0.0028	69.997	2.33	240 (50℃,30分後)
比較例4	30	0.28	69.72	2.32	3 (50℃,30分後)
比較例5	30	2.8	67.2	2.24	5 (50℃,100時間後)
実施例4	30	3.5	66.5	2.22	0 (50℃,100時間後)
実施例5	30	21	49	1.63	0 (50℃,100時間後)
実施例6	30	35	35	1.17	0 (50℃,100時間後)
実施例7	50	2.5	47.5	0.95	0 (50℃,100時間後)

【0033】 表1に示した結果から明らかなように、錯金属水素化物の含有量を30重量%以上としかつアルカリの含有量を2.5重量%以上とする本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法によれば、50℃という温度条件下であっても100時間にわたって水素の発生が確実に防止されることが確認された。

【0034】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の錯金属水素

※ 【0030】

【実施例】 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0031】 実施例1～7及び比較例1～5

表1に示す組成の錯金属水素化物水溶液5mlを容量100mlの三角フラスコに詰めた後、表1に示す温度で同じく表1に示す時間保持し、柴田科学製ガス分析装置（商品コード：6071-4）におけるメスビューレットの水面変化よりその間の水素発生量を求めた。測定により得られた水素発生量を表1に示す。

【0032】

【表1】

※ 素化物水溶液の安定化方法によれば、錯金属水素化物の水溶液が触媒と接触していない状態においてその水溶液からの水素の発生を十分に防止することが可能となる。従って、本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法は、錯金属水素化物を燃料電池の水素供給源として利用する際に触媒との接触の有無によって水素発生をコントロールする上で非常に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 河合 泰明
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 林 宏明
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 松本 信一
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 中西 治通
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
Fターム(参考) 5H027 AA02 BA13